FAITS

POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE LA FERMENTATION AMMONIACALE.

ÉTUDE

DU RÉSIDU NOIR QUE LAISSENT LES ZINCS DU COMMERCE

TRAITÉS PAR LES ACIDES SULFURIQUE, CHLORHYDRIQUE ET ACÉTIQUE.

OBSERVATION

SUR LA PRÉPARATION DE L'EMPLATRE DE VIGO.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

le 16 mars 1844,

PAR LÉON MALENFANT,

DE LONGUEVILLE (CALVADOS),

Pharmacien interne et lauréat des hôpitaux civils de Paris, lauréat de l'École pratique de la même ville, membre de la société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.



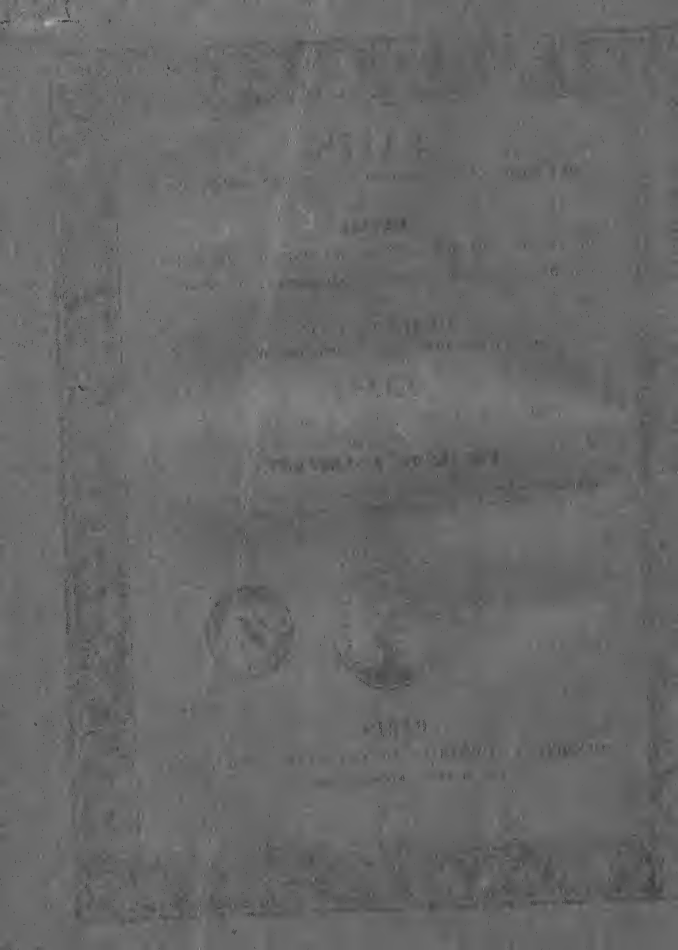


PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ECOLE DE PHARMACIE

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1844



FAITS

POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE LA FERMENTATION AMMONIACALE.

ÉTUDE

DU RÉSIDU NOIR QUE LAISSENT LES ZINCS DU COMMERCE

TRAITÉS PAR LES ACIDES SULFURIQUE, CHLORHYDRIQUE ET ACÉTIQUE.

OBSERVATION

SUR LA PRÉPARATION DE L'EMPLATRE DE VIGO.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

le 16 mars 1844,

PAR LÉON MALENFANT,

DE LONGUEVILLE (CALVADOS),

Pharmacien interne et lauréat des hôpitaux civils de Paris, lauréat de l'École pratique de la même ville, membre de la société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ECOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1844

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Duméril.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange, Directeur.
Bussy, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. Bussy. / Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu. / Chevallier.	Pharmacie.
Guibourt. / Guilbert.	Histoire Naturelle.
Guiart. / Clarion.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Boudet.
Chatin.
Gobley.
Buignet.
Henry.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MONSIEUR BUSSY,

Professeur de Chimie à l'École de pharmacie de Paris, Trésorier de la même École, Membre de l'Académie royale de médecine, Membre de la Société de pharmacie, du Conseil de salubrité, Chevalier de la Légion-d'Honneur, Président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, etc., etc.

Puisse ce faible tribut vous témoigner ma vive reconnaissance pour les excellentes leçons que vous m'avez données, et pour l'accueil bienveillant que vous m'avez accordé.

L. MALENFANT.

A MES PARENTS.

A MES AMIS.

A MONSIEUR LE PETIT,

PHARMACIEN A ISIGNY.

Assurance de mon Respect et de ma Reconnaissance.

A MONSIEUR CLAUZET,

PHARMACIEN A CHALONS-SUR-MARNE.

Témoignage d'Estime.

L. MALENFANT.

EXAMEN D'UNE URINE.



FAITS

pour servir à l'histoire de la fermentation ammoniacale.

Malgré les nombreux travaux de plusieurs chimistes sur l'urine, il reste encore beaucoup à désirer pour que l'étude de ce liquide soit parfaitement connue. Cela tient sans doute à ce que l'urine est excessivement variable dans sa composition.

Cependant, on ne peut nier les avantages immenses dont la chimie a doté la médecine et les précieux services qu'elle a rendus à l'humanité. Aussi, les nombreux chimistes et physiologistes qui ont fait des recherches sur l'urine ont toujours eu pour but de rechercher la composition de l'urine dans les différents états de maladie et immédiatement après son émission. Mais bien peu se sont occupés des phénomènes qui se manifestent par son contact avec l'air.

Pourtant l'urine étudiée sous ce point de vue peut fournir quelques propriétés utiles à connaître.

Nous ferons savoir le motif qui nous a conduit à étudier les phenomènes qui accompagnent l'altération de l'urine, et le résultat de nos observations sur ce sujet.

Au mois d'août dernier, nous avons été chargé par M. le professeur Bussy, d'examiner l'urine d'un malade. Ce liquide était limpide, d'une couleur peu foncée, d'une odeur aromatique particulière, donnant une réaction acide au papier de tournesol bleu.

Après nous être assuré par la chaleur d'une part et par l'acide nitrique d'une autre, que cette urine ne contenait pas d'albumine; nous en avons fait évaporer au bain-marie jusqu'à consistance de

sirop. Le résidu a été traité par l'alcool à 36° centésim. Ce traitement avait pour but de démontrer la présence du sucre de raisin. L'addition de l'alcool a fait naître un précipité d'un gris sale, surnagé par un liquide d'une couleur fort ambrée. Celui-ci a été décanté avec soin, filtré au papier et évaporé au bain-marie jusqu'en consistance d'un sirop clair. Par le refroidissement la liqueur est devenue un peu plus dense, mais elle n'offrait rien de cristallin ni de sucré.

Cette liqueur abandonnée à elle même, a une évaporation spontanée pendant le mois d'août, a donné, au bout de dix jours, de beaux cristaux d'urée ayant la forme de prismes à 4 pans, très longs et presque incolores du premier coup. Une portion de ces cristaux traités par l'alcool bouillant ont donné de l'urée pure.

Une portion chauffée sur une lame de platine s'est volatilisée sans laisser de résidu charbonneux ou salin.

Soumis à l'action de la potasse humide elle n'a pas donné d'odeur ammoniacale.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que des opinions différentes ont été émises sur l'état de l'urée dans l'urine.

M. Persoz (1) admet que l'urée n'est pas toute formée dans l'urine, selon lui elle se produit sous certaines influences, et spécialement sous celle de la chaleur au dépens du liquide animal.

Selon M. Morin (2), l'urine ne contiendrait pas d'urée, mais elle contiendrait un radical composé qui serait à l'état de chlorure. Ce prétendu radical serait formé de 2 atomes d'azote et de 4 d'hydrogène. Il l'appelle *urile*. Le chlorure d'urile traité par l'acide nitrique perdrait de son chlore, et absorberait 1 atome d'oxigène, 2 atomes de carbone et se convertirait en urée.

MM. Dumas et Guibourt ont pensé que le chlorure d'urile de M. Morin devait être un mélange intime ou mieux une combinaison d'urée et de chlorhydrate d'ammoniaque.

---

(1) *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, p. 587.

(2) *Annales de chimie et de physique*, t. LXI, p. 1.

MM. Cap et Henry (1) ont annoncé que l'urée existe dans l'urine combinée avec l'acide lactique à l'état de lactate d'urée.

Enfin, en 1840, M. Le Canu a publié un mémoire très important dans les *Annales de chimie et de physique* t. 74ᵉ dans lequel ce chimiste prouve que l'urée est libre dans l'urine. Il est parvenu à obtenir de l'urée de l'urine, à l'aide de l'alcool seulement, par conséquent on ne peut objecter que l'urée s'est formée ici sous l'influence des réactifs.

Il résulte aussi des expériences de M. le Canu que l'on obtient, à l'aide des procédés de MM. Cap et Henry, un mélange dans lequel l'urée et l'acide lactique sont libres.

D'un autre côté, nous trouvons sur nos notes, que M. Pelouze a professé, dans le cours de chimie qu'il a fait au Collége de France en 1841, que le lactate d'urée n'existait pas. La meilleure preuve que l'on peut en donner, dit-il, c'est que j'ai essayé de combiner directement l'acide lactique avec l'urée soit dans le vide, soit autrement, et je n'ai jamais pu obtenir de combinaison. Par conséquent le lactate d'urée n'existe pas.

L'obtention directe de l'urée, dans l'analyse qualitative de l'urine dont nous venons de parler, prouve, comme le dit M. Le Canu, que l'urée est à l'état libre dans l'urine.

L'extraction de l'urée, exposée comme nous l'avons dit à une évaporation spontanée de 10 jours, nous a fait naître l'idée d'étudier les phènomènes qui se manifestent dans les urines exposées ou non exposées à l'air, soit seules, soit additionnées de corps étrangers ajoutés à dessein.

D'abord nous avons voulu voir si l'urine évaporée au bain-marie donnerait seule, par une évaporation spontanée des cristaux semblables à ceux que nous avons obtenus en nous servant d'alcool. Mais nous avons bientôt vu s'établir une altération particulière dans le liquide sirupeux abandonné à une évaporation spontanée, de laquelle

---

(1) *Journal de pharmacie*, mois de mars 1839.

est résulté du carbonate d'ammoniaque et d'autres produits qui répandaient une odeur fort désagréable.

Nous avons reconnu qu'il s'était formé du carbonate d'ammoniaque en traitant une portion du produit altéré par l'acide sulfurique étendu d'eau. Il se dégagea un gaz qui, étant reçu dans de l'eau de chaux, précipita celle-ci sur-le-champ. Qui éteignait une allumette enflammée. Ces propriétés caractérisent l'acide carbonique.

La présence de l'ammoniaque a été décélée par les moyens ordinaires, mais à froid et en présence de l'eau. Nous avons pris du liquide altéré et nous y avons ajouté du lait de chaux. L'opération faite dans un petit tube nous a permis de mettre une petite feuille de papier de tournesol rougie par un acide et légèrement humectée à une certaine distance de l'ouverture du tube. Le papier devint bleu. En approchant un tube qui avait été plongé dans de l'acide chlorhydrique, il se produisit des vapeurs blanches très épaisses, formées par du chlorhydrate d'ammoniaque. Enfin l'odeur fut aussi très caractéristique.

Nous avons recherché l'urée dans la portion restante, mais nous n'en avons pas trouvé.

Ceci devait être puisque, comme on le sait, dans l'altération de l'urine, l'urée se transforme en carbonate d'ammoniaque en absorbant les éléments de 2 atomes d'eau. C'est ce que peut démontrer la réaction suivante.

D'après Prout, d'une part, et MM. Liebig et Wœlher de l'autre, l'urée à la formule suivante,

	$C^2\ O^2\ \ Az^4\ H^8$
En absorbant. . .	$O^2\ \ \ \ H^4$
On obtient. . . .	$C^2\ O^4 + Az^4\ H^{12}$, c'est à dire deux équivalents de carbonate d'ammoniaque.

Pour un autre essai, nous nous sommes procuré de l'urine d'un individu sain. Ce liquide était clair, d'une couleur peu ambrée, donnant une réaction acide au papier de tournesol bleu, ne donnant pas d'albumine par l'action de l'acide nitrique, ni par la chaleur.

150 grammes de cette urine parfaitement limpide ont été abandonnés dans un lieu dont la température variait de 15 à 30° à peu près. Au bout de 10 heures on apercevait des nuages floconneux qui nageaient dans le liquide toujours limpide. Ceci ne devait pas nous étonner, puisque, par le refroidissement et le repos, le mucus se dépose. Mais notre attention a été éveillée par l'augmentation de volume que le mucus ou dépôt floconneux prenait longtemps même après le refroidissement complet, et sur la prompte altération de l'urine par la présence de ce précipité floconneux.

D'après ce que nous avons vu précédemment, le traitement par l'alcool de l'urine évaporée au bain-marie doit avoir pour effet de précipiter non seulement les sels calcaires et d'autres sels, mais encore celui de contracter ou de rendre impropre à la fermentation la substance qui joue le rôle d'un ferment énergique lorsque l'urine a le contact de l'air.

Le résultat de cette altération est, comme nous l'avons dit, la formation de carbonate d'ammoniaque.

L'urée est à ce ferment particulier ce qu'est l'amygdaline à l'émulsine (M. Robiquet), et le myronate de potasse à la myrosine (M. Bussy). Du moins l'urée n'éprouve pas de décomposition par son mélange avec la levure de bière.

Cette nullité d'action du ferment de bière sur l'urée a été déjà observée par M. Jacquemart qui, d'après les vues de M. Dumas, a étudié les phénomènes de la fermentation ammoniacale.

En effet, M. Dumas dit, dans son *Traité de Chimie appliquée aux arts*, t. 6, p. 381 : « Je rappelle que l'urée pure et la levure de bière « mises en présence ne donnent pas signe de décomposition, même « après quelques jours. »

Nous avons mis de la levure de bière avec de l'urée pure, et nous n'avons pas remarqué de décomposition.

D'après nous, l'urine contient, immédiatement après son émission, deux sortes de mucus ou ferments, c'est à dire qu'il y a dans l'urine fraîche du mucus insoluble, que l'on peut séparer par la filtration;

puis du mucus soluble qui ne se coagule pas par la chaleur, ni par les acides, caractères qui le distinguent de l'albumine.

Le mucus soluble qui se trouve dans l'urine récemment rendue n'est pas du tout en dissolution à la faveur de l'ammoniaque, ni d'un corps alcalin, car les urines qui nous ont servi dans les expériences que nous allons citer avaient une réaction acide au papier de tournesol.

Nous allons essayer de montrer que ce que nous avançons est vrai. Avant tout, nous dirons que dans nos expériences nous nous sommes toujours assuré, par l'acide azotique, d'une part, et par la chaleur de l'autre, que les urines que nous employions ne contenaient pas d'albumine, et qu'elles avaient une réaction acide au papier de tournesol.

Expérience A.

Le 12 août dernier, nous avons rempli d'urine un flacon qui a été bouché avec soin immédiatement après l'émission du liquide. Nous avons plongé le col du flacon dans le mercure, de manière à empêcher l'accès de l'air.

Comparativement, nous avons mis de la même urine dans un flacon ouvert, et les deux flacons ont été exposés à une même température.

Cette expérience a pour but de démontrer que l'air agit sur une matière particulière en la rendant insoluble, et que ce n'est que sous cet état, toujours au contact de l'air, qu'elle agit comme ferment.

En effet, le flacon qui avait été bouché avec soin contenait un liquide qui n'avait pas changé de nature deux mois après l'expérience; il s'était seulement déposé une très petite quantité d'une matière blanche, qui est le ferment ou le mucus insoluble qui se trouve naturellement dans l'urine immédiatement après son émission, et en partie formé aussi, très probablement, aux dépens de quelques bulles d'air qui étaient restées dans le flacon. Mais la petite quantité

d'air étant épuisée, le ferment ne pouvait plus exercer son action destructive.

Tandis que dans le flacon qui avait le contact de l'air nous avons remarqué que le 1er. le 2e, le 3e et le 4e jour la substance floconneuse ou ferment augmentait graduellement de volume. Mais le liquide conservait encore sa limpidité et donnait encore une réaction acide au papier de tournesol. Mais à la fin de la 5e journée le liquide commençait à se troubler, et le lendemain matin le liquide possédait une réaction alcaline et une odeur faiblement ammoniacale. Enfin le 12e jour la liqueur répandait une odeur désagréable, et faisait effervescence par l'addition de l'acide sulfurique étendu.

Expérience B.

Qui tend à prouver qu'il y a deux sortes de mucus ou matières particulières, qui jouent le rôle de ferments dans les circonstances favorables.

Nous avons partagé de l'urine récemment rendue en trois portions; deux de ces portions ont été filtrées à deux reprises pour en séparer le mucus insoluble. C'est, du reste, le procédé dont on se sert généralement, et qui a été donné par M. Berzelius.

Avec une de ces deux portions filtrées, nous avons rempli un flacon, (n° 1) bouché avec soin, et dont le col a été plongé dans un vase qui contenait du mercure.

La deuxième portion filtrée a été exposée dans un flacon ouvert. (n° 2.)

Enfin la dernière portion, qui n'a pas été filtrée, a été conservée dans un flacon également ouvert. (n° 3.)

Le tout a été exposé dans le même milieu à une température variant de 12 à 30.

Voici ce que nous avons remarqué :

Dès la fin du premier jour de l'expérience, le liquide non filtré (n° 3) contenait une matière floconneuse, qui nageait au milieu du

liquide limpide. Dans le courant de la deuxième, troisième, quatrième journée, cette matière floconneuse augmentait de volume, et dans la cinquième et surtout la sixième journée, la décomposition commençait à avoir lieu, car le liquide était trouble, répandait une odeur légèrement ammoniacale, et ramenait le papier rouge de tournesol au bleu. Onze jours après l'expérience, le liquide répandait une odeur désagréable.

Le liquide filtré (n° 2), qui avait le contact de l'air, a conservé sa limpidité parfaite jusqu'au quatrième jour; à cette époque, des nuages très légers commencèrent à nager au milieu du liquide très clair; le cinquième, sixième et septième jour ces nuages floconneux ont augmenté de volume, mais jusqu'alors le liquide était limpide et donnait encore une réaction acide au papier de tournesol; dans le courant de la huitième journée, le liquide se troubla sensiblement, et à la neuvième il ramenait au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Au bout de quatorze jours, l'altération de l'urine était complète, du moins, le liquide répandait une odeur fétide comme à la fin de l'expérience (n° 3.), et dégageait du gaz acide CO^2 en abondance par un acide.

Le liquide filtré (n° 1) privé du contact de l'air, n'a éprouvé aucune altération même après trois mois de repos; il était aussi limpide que le premier jour, et ne répandait pas d'odeur étrangère à celle que le liquide avait auparavant. Sa réaction au papier tournesol était encore acide; ce qui était le contraire dans les expériences n° 2 et n° 3.

D'après ces expériences, il nous semble qu'il y a, comme nous l'avons dit, deux sortes de mucus, en admettant que c'est le mucus qui joue le rôle de ferment, ou du moins, qu'il y a deux modes d'être du ferment dans l'urine récemment rendue.

En effet, dans l'expérience (n° 3) où le liquide n'a pas été filtré, il y avait du mucus insoluble et du mucus soluble, ou ferment. La portion du mucus ou de ferment insoluble est apte à agir presque sur-le-champ avec le contact de l'air. Tandis que, comme nous l'avons vu dans l'expérience (n° 2) où l'urine filtrée a eu le c ntact de

l'air, le ferment soluble, ou mucus quelle contenait alors s'est transformé en mucus ou ferment insoluble, et ce n'est que sous cet état, toujours avec le contact de l'air, que le ferment a exercé son action destructive sur l'urée.

Enfin l'expérience (n° 1) où le liquide filtré, et privé du contact l'air s'est conservé, prouve d'une manière incontestable que le mucus ou ferment soluble ne peut exercer son action destructive qu'avec la présence de l'air.

Autre série d'expériences.

Le 18 août, nous nous sommes procuré 250 grammes d'urine fraîche, Après l'avoir essayée comme nous l'avons dit pour les autres expériences, nous l'avons partagée en trois parties : deux ont été filtrées à deux reprises, et la troisième n'a pas été filtrée.

Nous avons ajouté quatre grammes de sucre candi dissous dans un peu d'eau distillée dans chaque portion.

Avec une des deux parties filtrées, nous avons rempli un flacon (n° 1), bouché hermétiquement et renversé sous le mercure ;

La deuxième portion filtrée a été exposée dans un flacon ouvert (n° 2) ;

Enfin, la troisième portion non filtrée a été abandonnée dans un flacon (n° 3) qui avait le contact de l'air.

Le tout a été exposé à une température variant de 12 à 30° environ.

Voici ce que nous avons observé :

Dans le flacon (n° 3) où était contenue la liqueur non filtrée, la fermentation était parfaitement établie dans le courant de la cinquième journée ; la liqueur était trouble, et on voyait des bulles qui partaient du fond du flacon pour gagner la surface. Un tube recourbé étant adapté au flacon à l'aide d'un bouchon, nous a permis de recueillir le gaz qui se dégageait dans de l'eau de chaux. Celle-ci s'est

précipitée sur-le-champ par la formation de carbonate de chaux.

La liqueur du flacon (n° 2), qui a été filtrée et exposée à l'air, est restée claire jusqu'au huitième jour; à cette époque, la liqueur est devenue légèrement trouble, et le neuvième, la fermentation commençait à avoir lieu.

Chose curieuse, c'est que les bulles de gaz qui se dégageaient se détachaient des flocons qui nageaient dans le liquide. Cette expérience semble prouver encore que le ferment ou mucus soluble doit se changer en ferment ou mucus insoluble pour pouvoir décomposer le sucre.

Enfin, le flacon (n° 1) qui contenait la liqueur filtrée, sucrée et privée d'air, n'a pas éprouvé de décomposition, même après plus de six semaines. La liqueur avait conservé ses propriétés.

Les autres phénomènes qui se sont manifestés dans ces dernières fermentations sont assez curieux :

Dans les flacons n°s 2 et 3, liqueurs qui ont subi la fermentation, on remarque, dès que l'on peut apercevoir un commencement de fermentation, que la liqueur se trouble; elle répand une odeur fade qui rappelle l'odeur des souris. Mais après quelques jours de fermentation, la liqueur répand une odeur balsamique très agréable, qu'elle conserve pendant plusieurs jours; après quoi, cette odeur agréable est mêlée d'une odeur ammoniacale; elle finit même par être tout à fait ammoniacale.

Plusieurs essais de ce genre nous ont toujours donné les mêmes résultats.

Ces phénomènes donnent à croire que le ferment de l'urine exerce son action destructive d'abord sur le sucre, et ce n'est que lorsque celui-ci est détruit qu'il entraîne la décomposition de l'urée.

Ces derniers résultats étant obtenus, nous avons pensé qu'en ajoutant une plus forte portion de sucre, il pourrait se former assez d'alcool pour arrêter ensuite l'action du ferment. *A priori*, on pouvait le croire; c'est, du reste, ce que prouvera, nous le pensons, l'expérience suivante.

Dans 125 grammes d'urine, nous avons ajouté 30 grammes environ de sucre très blanc, dissous dans un peu d'eau distillée.

Le mélange fait dans un flacon a été exposé à l'air, le 26 août, à la température de cette époque.

Nous avons constaté les premiers phénomènes que nous avons cités précédemment, c'est à dire que la liqueur s'est troublée et qu'il s'est dégagé une grande quantité d'acide carbonique. Mais au bout de quelques jours de fermentation, la liqueur avait une odeur alcoolique assez prononcée. Après un certain laps de temps, le liquide était parfaitement limpide, et le ferment était rassemblé au fond du flacon.

Plusieurs mois après cette exposition à l'air, l'odeur du liquide était toujours alcoolique et nullement ammoniacale, rougissant encore le papier bleu de tournesol comme le premier jour. Après avoir filtré la liqueur, nous l'avons soumise à la distillation, au bain-marie, et nous avons recueilli les premiers produits que voici, comme étant les plus alcooliques.

Le résidu aqueux a été évaporé au bain-marie jusqu'à consistance de sirop, puis traité par trois fois son volume d'acide nitrique à 1, 20, exempt d'acide nitreux. En observant soigneusement le procédé décrit dans les ouvrages pour la préparation du nitrate d'urée, nous avons obtenu ce dernier sel; après l'avoir desséché sur du papier Joseph, nous l'avons traité par de l'alcool à 36° centésimaux, filtré et fait évaporer. L'évaporation nous a fourni le nitrate d'urée que nous mettons sous les yeux de nos juges.

Ces résultats sont assez curieux. En effet, nous avons vu précédemment que de l'urine à laquelle on avait ajouté quatre grammes seulement de sucre candi, avait subi la fermentation, mais de telle sorte que le sucre a été décomposé d'abord et l'urée ensuite.

Dans l'expérience que nous venons de citer, nous avions ajouté une plus forte proportion de sucre, sans tenir compte de la quantité. Ici, sous l'influence du ferment, le sucre a fourni assez d'alcool pour assurer la conservation de l'urée.

On peut se demander : pourquoi n'y a-t-il pas eu d'acide acétique

de formé? D'après ces faits, nous pensons qu'il peut y avoir deux causes à observer dans le cas que nous venons de citer :

1° Que le ferment, au bout d'un certain temps, perd sa propriété fermentative ;

2° Que l'alcool qui se forme pendant la fermentation entrave les phénomènes, en paralysant l'action destructive du ferment.

De l'action de l'alcool et du tannin sur la fermentation ammoniacale.

Pendant le mois d'août, nous avons ajouté à 125 grammes d'urine, récemment rendue, le quart de son poids d'alcool à 36° centésimaux.

Le flacon, bouché imparfaitement avec un petit cornet de papier, a été exposé dans un milieu où pénétrait de temps à autre les rayons du soleil. A la fin de la journée de l'expérience, le mucus rendu au moment de l'émission du liquide s'est déposé au fond du flacon sous la forme d'une petite masse floconneuse, et la liqueur était parfaitement limpide. Après six mois de repos, le liquide avait les mêmes propriétés que celles qu'il avait le premier jour, c'est à dire avec son odeur primitive, sa limpidité parfaite, et donnant une réaction acide au papier bleu de tournesol.

Le 12 février dernier, nous avons constaté les propriétés que nous venons de mentionner. D'après cela, il était raisonnable de penser qu'en évaporant ce liquide au bain-marie, on devait retrouver l'urée par les procédés ordinaires, puisque l'urine n'avait pas subi d'altération apparente.

En effet le liquide filtré, évaporé au bain-marie, traité par l'acide nitrique avec les précautions nécessaires, a donné lieu à une précipitation formée par du nitrate d'urée.

Le précipité, recueilli et séché entre des feuilles de papier Joseph, s'est présenté sous forme de paillettes brillantes qui ont fourni les caractères du nitrate d'urée. Il nous en reste un petit échantillon que nous mettons sous les yeux de nos juges. Tel que nous l'avons là, il n'est pas chimiquement pur : la petite quantité sur laquelle nous avons agi ne nous a pas permis de chercher à le purifier, de crainte de perdre le produit obtenu.

Ce qu'il était important de prouver, c'est que l'urée existait dans le liquide; nous pensons que le témoignage que nous faisons connaître est suffisant pour le prouver.

D'ailleurs, nous avons vu précédemment que le sucre ajouté en quantité convenable dans l'urine donne, par la fermentation, assez d'alcool pour conserver l'urée.

De l'action du tannin pur sur la fermentation ammoniacale.

Le 21 août, nous avons ajouté un gramme de tannin pur dans 130 grammes d'urine fraîche. Au moment du mélange, la liqueur se troubla un peu sans changer de couleur. Le 2ᵉ jour, la liqueur contenait des flocons dont une partie était déposée et une autre nageait dans le liquide. Les 3ᵉ, 4ᵉ et 5ᵉ jours, la matière floconneuse avait considérablement augmenté de volume : le liquide avait encore conservé sa première couleur. Une très petite quantité mise en contact avec une dissolution d'un sel de fer a donné lieu à une coloration d'un bleu violacé. Le 6ᵉ jour, le liquide se troubla dans toute sa masse et commença à se colorer. Une petite quantité essayée de nouveau avec les sels de fer, les jours suivants, 7, 8, 9, 10, 11 et 12, a donné encore la coloration bleue que donne le tannin avec les sels de fer; mais les 15ᵉ, 16ᵉ et 17ᵉ jour, la liqueur précipitait les sels de fer en gris noirâtre; le 18ᵉ et surtout le 19ᵉ, le dépôt s'était rassemblé complétement au fond du vase et le liquide surnageant était très limpide, d'une couleur jaune rougeâtre, d'une odeur ammoniacale très prononcée. Une portion mêlée avec une dissolution de sulfate de fer a donné lieu à un précipité rouge briqueté, dû à la formation du carbonate de fer, par la présence du carbonate d'ammoniaque dans l'urine. Le tannin avait donc complétement disparu.

Pensant que la présence du carbonate d'ammoniaque pouvait nuire à la réaction, nous avons saturé avec soin un autre portion de l'urine avec de l'acide chlorhydrique pur et étendu d'eau ; lorsque la

liqueur fut neutre, nous y ajoutâmes une dissolution de sulfate de protoxide de fer, puis de persulfate de fer ; il ne se produisit aucune action.

Il résulte de cette expérience que le tannin, qui sert dans bien des cas, comme corps préservateur, ne peut pas conserver l'urine et que, loin de là, le ferment que contient celle-ci entraîne la décomposition du tannin lui-même, sans qu'on puisse montrer ce qu'il est devenu au bout d'un certain laps de temps.

Dans le cours de nos expériences nous avons pu observer quelques faits qui méritent d'être signalés, parceque, selon nous, le médecin pourra en tirer quelques avantages.

Nous avons eu quelquefois des urines qui contenaient de l'acide urique. Celui-ci se présentait sur les parois des flacons, sous la forme de cristaux rouges étoilés. En ayant vu une assez grande quantité sur les parois d'un flacon ouvert, nous fûmes très surpris, au bout de deux jours, de ne plus les apercevoir. Cette particularité nous engagea à recueillir de l'urine à la même source, et de faire l'expérience suivante :

Un flacon de 130 grammes a été rempli du liquide encore chaud, bouché avec soin et le col renversé sous l'eau. Au bout de quelques heures les parois du flacon étaient tapissées de petits cristaux rouges, étoilés d'acide urique. Le tout a été abandonné dans cet état pendant un mois. Au bout de ce temps les cristaux d'acide urique n'avaient subi aucune altération.

Convaincu que l'air, et par suite, que la fermentation ammoniacle avaient une action sur les cristaux d'acide urique, nous donnâmes le contact de l'air à la liqueur. Bientôt, en effet, la fermentation s'établit, et peu à peu on voyait facilement disparaître les cristaux d'acide urique.

D'après ces faits nous pensons que le médecin observateur qui voudra constater la présence de l'acide urique, dans les urines, par la cristallisation de cet acide sur les parois des vases dans lesquels on reçoit le liquide, trouvera un intérêt à suivre le procédé que nous allons indiquer,

Mais avant d'opérer, comme nous allons le dire, on doit s'assurer que l'urine est naturellement acide au papier de tournesol; car dans une urine que nous savions contenir de l'acide urique, nous avons ajouté un peu d'urine ammoniacale, et le mélange mis de côté n'a pas donné de cristaux. Dans ce cas-là, comme on le sait, il faut traiter par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide urique, si la liqueur alcaline contenait de l'urate d'ammoniaque.

Du reste nous avons constaté, et M. Jaquemart avant nous, qu'une petite quantité d'urine altérée activait considérablement la décomposition de l'urine fraîche.

Le procédé que nous proposons consiste à remplir d'urine une fiole, de manière que le liquide soit encore chaud quand on la bouche; de plonger son col dans de l'eau, à l'aide d'un verre à expériences ou de tout autre vase, et de laisser le tout en repos. Au bout de quelques heures on remarque que des cristaux rouges, étoilés, se sont déposés sur les parois de la fiole, quand l'urine contient de l'acide urique.

L'avantage de ce procédé ne peut pas être mis en doute pour deux raisons.

La première, c'est que les cristaux d'acide urique restent intacts presque indéfiniment, et par conséquent le médecin a tout le temps pour observer la présence de ces cristaux, ce qui n'aurait pas lieu dans l'été, si l'urine avait le contact de l'air.

La deuxième, c'est qu'il n'y a pas d'altération ni d'évaporation. Le mucus insoluble contenu dans l'urine immédiatement rendue, comme nous l'avons vu, se dépose; mais si la fiole a été complétement remplie et bien bouchée, le liquide ne s'altère pas. Par conséquent, pas d'altération, pas d'évaporation; il ne se dépose pas de cristaux d'un gris sale, formé, comme on le sait, par du phosphate d'ammoniaque et de magnésie ni de dépôt de cristaux cubiques, jaunes d'hydrochlorate d'ammoniaque mêlé d'urate de la même base, comme cela a lieu en laissant les urines exposées à l'air, tel qu'on le fait aujourd'hui. A la vérité il y a une différence entre l'aspect de ces derniers cristaux avec ceux formés par l'acide urique; mais cependant la présence de tous ces cristaux rend l'observation obscure,

ce qui n'a pas lieu en suivant le procédé que nous avons indiqué.

La théorie à l'aide de laquelle on peut expliquer la disparition des cristaux d'acide urique peut il nous semble, être celle-ci :

Le ferment, sous l'influence de l'air, décompose l'urée que contient l'urine en produisant du carbonate d'ammoniaque. Ce dernier composé est détruit par l'acide urique pour former de l'urate d'ammoniaque soluble. Dans cette fermentation l'acide carbonique ne se dégage pas. L'urée, en se décomposant, fournit du carbonate d'ammoniaque. Une portion de l'ammoniaque de ce sel sature l'acide urique pour former de l'urate d'ammoniaque, tandis que son acide carbonique, sous l'influence du carbonate non décomposé, précipite une portion des sels calcaires.

En effet, le dépôt blanc recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fît plus effervescence par les acides et qu'elle n'eût plus de réaction alcaline, a été délayé avec un peu d'eau et traité par l'acide sulfurique étendu, il s'est dégagé de l'acide carbonique, qui a été reçu dans de l'eau de chaux.

Une petite portion de ce précipité, calciné à l'air sur une lame de de platine, a laissé pour résidu du carbonate de chaux mêlé de phosphate.

Nos observations nous ont conduit à la remarque de quelques faits que nous allons faire connaître ici et qui ne sont pas moins intéressants.

Quelquefois le médecin a intérêt à connaître la quantité de mucus contenue dans une urine pour apprécier l'état d'irritation des voies urinaires. C'est pour remplir ce but que M. Rayer emploie et conseille le moyen suivant :

Il verse l'urine dans des tubes de verre de 15 à 18 centimètres de longueur et d'un centimètre et demi de diamètre et laisse le tout en repos pendant 24 heures. Il reconnaît le mucus dans le dépôt qui s'est formé en ce qu'il forme la couche inférieure sur laquelle se dépose l'acide urique ou les sels. Cette substance rassemblée au fond du vase peut en être séparée et se présente alors sous forme d'un crachat.

Ce procédé est loin d'être rigoureux et peut souvent induire

en erreur. C'est ce que nous allons faire voir par ce qui suit :

Nous avons partagé de l'urine récemment rendue en 3 tubes de même diamètre; dans l'un nous avons ajouté le 1/4 de son volume d'alcool 3/6.

Dans le second nous avons ajouté un peu de phosphate de chaux dissous dans de l'acide acétique.

Enfin le dernier tube ne contenait que de l'urine seule.

Dans le tube où était contenue l'urine alcoolique il s'était déposé une petite masse blanche floconneuse au bout de 12 heures et le liquide était parfaitement clair. Le tout n'a pas changé d'aspect plusieurs jours après.

Le tube où était l'urine seule a donné une matière floconneuse dans le courant de la première journée, mais celle-ci nageait dans le liquide. Au bout de 24 heures la proportion de cette substance avait augmenté de volume. Enfin, les jours suivants, le plus souvent cette substance était répandue dans toute la longueur du tube. Comme on le voit la matière ou mucus sera d'autant plus abondant dans un essai de ce genre que la température se rapprochera le plus de celle de l'été, et cela parceque le mucus soluble, comme nous l'avons fait voir précédemment, devient insoluble par son contact avec l'air. De sorte que l'on a, après 24 heures d'exposition à l'air, beaucoup plus de mucus insoluble que l'urine n'en contenait au moment même de son émission et disséminé dans toute la longueur du tube.

Ce n'est pas tout, nous avons vu que si l'urine est légèrement ammoniacale, ce qui arrive quelquefois, la décomposition de l'urine marche plus vite et au dépôt du mucus vient se mêler celui des carbonates calcaires.

Enfin l'urine additionnée de phosphate de chaux a donné un dépôt floconneux mélangé de sels calcaires.

D'après plusieurs essais que nous avons faits nous proposons, comme étant plus exact, le procédé suivant :

Avant tout on essaie sur une petite portion de l'urine par la chaleur et par l'acide nitrique si elle contient de l'albumine. Après s'être assuré qu'elle n'en contient pas on en met dans des tubes sembla-

bles à ceux que M. Rayer emploie, avec le quart de son volume d'alcool 3/6.

On laisse le tout en repos pendant 12 ou 24 heures, plus même si on veut. Par ce moyen on obtient toujours des flocons de mucus qui se rassemblent uniformément au fond du vase dans le courant des 12 premières heures.

Le dépôt formé n'augmente pas quand même on laisserait le tout tranquille pendant 6 mois. La liqueur surnageante conserve sa limpidité parfaite et sa réaction acide au papier de tournesol.

Ce procédé offre, surtout pour la province, cet avantage que l'urine se conserve sans altération lors même que le vase qui la renferme est en vidange. On conçoit en effet que le médecin qui aura intérêt à faire examiner l'urine d'un malade éloigné d'un laboratoire, pourra procéder, comme nous l'avons dit, au lit du malade, et dès lors l'urine pourra être expédiée pour être soumise à un examen plus approfondi aussi loin que possible sans qu'elle soit altérée dans son trajet.

Propriétés du ferment de l'urine.

Depuis longtemps Nicolas et Gueudeville avaient remarqué que l'urine diabétique abandonnée à elle-même laissait déposer au bout de quelques jours une matière blanche; mais ces deux chimistes avaient pris cette matière pour de l'albumine.

Le dépôt complexe que laisse l'urine après son altération attira l'attention de Prout, ce dernier vit qu'il jouait un rôle important dans la fermentation.

Plus récemment M. Quevenne, pharmacien en chef de l'hôpital de la Charité, a soumis ce ferment à un examen microscopique comparé, il a vu qu'il est formé de globules identiques à ceux du ferment de bière et jouissant des mêmes propriétés.

Enfin M. Jacquemart dernièrement a vu que le dépôt qui se forme dans les vases où l'on conserve l'urine avait la propriété d'accélérer

la décomposition de l'urine fraîche, et l'a considéré comme un ferment énergique.

Toutes nos observations s'accordent avec celles des observateurs précités; mais jusqu'ici nous ne sachons pas que l'on ait extrait le ferment de l'urine à l'état de pureté ou du moins dans un état aussi pur que possible. C'est ce que nous avons essayé par le procédé suivant :

Après la décomposition de l'urine, nous avons réuni sur un filtre le dépôt qui s'était formé dans le vase où avait eu lieu sa décomposition.

Le dépôt brut a été délayé avec de l'eau distillée acidulée d'acide chlorhydrique. Après un instant de repos nous avons décanté le liquide surnageant et ajouté de nouvelle eau acidulée sur le dépôt, et ainsi de suite à trois reprises.

Le résidu a été jeté sur un filtre et lavé avec la même liqueur acidulée. Quand l'eau de lavage a cessé de précipiter avec l'oxalate d'ammoniaque nous l'avons lavé à l'eau distillée seule, et ces derniers lavages n'ont cessé que lorsque les réactifs n'y produisaient plus de changement. Alors nous avons lavé la masse restante avec de l'alcool 3/6 ; c'est cette portion restante que nous considérons comme le ferment de l'urine à peu près pur. Une portion a été conservée dans l'alcool, une autre a été desséchée et en partie soumise à quelques agents que nous allons faire connaître. Voici du reste deux échantillons que nous soumettons à l'examen de nos juges :

Tel que nous l'avons obtenu il est d'un blanc de lait sans odeur bien sensible, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La potasse caustique en dissout une portion. 4 grammes ont été calcinés dans une petite capsule de porcelaine et ont donné un très petit résidu charbonneux. Celui-ci repris par l'eau distillée acidulée d'acide chlorhydrique, filtré et traité par l'oxalate d'ammoniaque, n'a donné que des traces de chaux.

Le traitement que nous avons fait subir au dépôt brut a pour but de séparer le carbonate de chaux, le phosphate de la même base et d'autres corps qui se déposent en même temps que le ferment.

Le ferment, dans cet état de pureté, a été délayé dans une dissolution de sucre limpide. Dès la 4me journée la fermentation était en train, et à la 5me le dégagement du gaz acide carbonique était très abondant.

Ce ferment mis au contact de l'urine fraîche a altéré le liquide dès le 2me jour.

En un mot ce ferment s'est comporté dans cet état de pureté, et ajouté avec une solution de sucre, comme nous l'avons vu précédemment, à la vérité dans un liquide très complexe.

Conclusions.

Il résulte de nos observations :

1° Que comme l'a vu M. Le Canu, l'urée est à l'état libre dans l'urine et qu'on peut l'extraire à l'aide de l'alcool seulement ;

2° Que l'urine n'éprouve la fermentation ammoniacale qu'autant qu'elle a le contact de l'air ;

3° Que l'urine récemment rendue contient deux mucus ou deux ferments, l'un soluble et l'autre insoluble ;

4° Que le mucus insoluble est apte à agir sur l'urée avec le contact de l'air dans un espace de temps beaucoup plus court que ne le fait le ferment ou mucus soluble ;

5° Que le mucus ou ferment soluble se change sous l'influence de l'air en mucus ou ferment insoluble et décompose alors l'urée ;

6° Que les deux ferments dont nous parlons décomposent le sucre, en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique toujours en présence de l'air ;

7° Qu'une quantité convenable de sucre ajoutée dans de l'urine peut fournir assez d'alcool pour assurer la conservation de l'urée qu'elle contient ;

8° Que l'urine mêlée avec le 1/4 de son volume d'alcool 3/6 peut se conserver sans altération pendant 6 mois, lors même que les flacons qui contiennent le mélange sont en vidange ou ouverts ;

9° Que le tannin ne peut pas servir à la conservation de l'urine, et

que sa présence ne peut pas être décelée par les réactifs au bout d'un certain temps ;

10° Que pour constater la présence de l'acide urique par la cristallisation de ce dernier sur les parois des vases où on reçoit l'urine, la conservation du liquide encore chaud dans des fioles pleines et bien bouchées offre un grand avantage ;

11° Que l'appréciation du mucus contenu dans les urines peut se faire avec assez de rigueur en se servant des tubes de M. Rayer et en ajoutant le 1/4 de son volume d'alcool à l'urine que l'on soumet à l'expérience ;

12° Que le ferment de l'urine, purifié comme nous l'avons dit, jouit des propriétés qui caractérisent un ferment énergique.

Etude du résidu noir que laissent les zincs du commerce traités par les acides sulfurique, chloridrique et acétique.

Lorsque l'on traite le zinc du commerce, soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide chlorhydrique, l'un et l'autre étendus d'eau, ou par l'acide acétique à 8°, on obtient pour résidu insoluble une poudre d'un noir grisâtre dont la nature varie suivant l'acide qui a servi à l'obtenir.

C'est du reste ce que nous chercherons à démontrer.

Malgré tous les travaux qui ont été faits sur le zinc depuis quelques années, cette matière noire n'est pas encore bien connue. L'attention des chimistes se portait de préférence sur la recherche de l'arsenic et du soufre, corps qui jouent dans l'appareil de Marsh un rôle si important. Mais si d'un côté il était intéressant de chercher à connaître les produits gazeux qui se formaient, il n'était pas moins curieux d'étudier la nature du résidu insoluble que laisse toujours le zinc du commerce traité par les acides que nous avons cités.

Nous avons dit que la nature de cette matière noire n'était pas bien connue, et en effet, M. Thénard, dans sa sixième édition, pag. 303, du deuxième volume dit : « Le zinc du commerce, même celui qui a été distillé, n'est pas pur ; il contient toujours un peu de carbone,

quelquefois des quantités notables d'arsenic. M. Houton-Labillardière y a même trouvé des traces d'étain et de fer. Il est facile de concevoir d'après cela comment le zinc que l'on dissout dans l'acide sulfurique laisse toujours un petit résidu noir floconneux. »

M. Dumas, troisième volume, page 194, cite un mémoire de M. Vogel, d'après lequel le résidu noir ne serait que du plomb et du cuivre sans apparence métallique.

Il est une autre opinion assez généralement répandue (quoiqu'elle ne soit consignée dans aucun ouvrage), laquelle consiste à regarder ce résidu noir comme du carbure de zinc.

Quoi qu'il en soit de ces diverses opinions nous devons dire que c'est M. Vogel qui a le plus approché de la vérité. Car il nous est arrivé dans certains cas de n'obtenir que du plomb et du cuivre pour résidu ; dans d'autres cas au contraire du sulfure de ces métaux, quelquefois aussi une petite quantité de sulfate de plomb. C'est du reste ce que les faits dans lesquels nous allons entrer feront ressortir nous le pensons d'une manière évidente.

Traitement du zinc par l'acide sulfurique étendu.

Lorsque l'on traite le zinc par l'acide sulfurique étendu d'eau, l'on obtient du sulfate de zinc, de l'hydrogène se dégage, et pour résidu insoluble une matière noire floconneuse qui vient dans la plupart des cas surnager le liquide.

Si après avoir séparé le liquide de la partie solide on lave bien celle-ci à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux du lavage ne précipitent plus par l'eau de baryte, on a une matière d'un gris noirâtre dont les propriétés et la composition peuvent être très variables, ainsi le soufre peut s'y trouver à l'état de sulfure de plomb ou à l'état de sulfate de plomb, souvent même à l'état de sulfure et de sulfate. Cela se conçoit du reste en tenant compte du temps que met l'hydrogène à se dégager au sein du liquide de la quantité d'acide que l'on emploie et de l'élévation de température.

Voici du reste comment on peut expliquer ce phénomène : L'on

sait que le zinc parfaitement pur n'est pas attaqué par l'acide sulfurique et que la plus petite quantité d'un métal étranger suffit pour le mettre en état de décomposer l'eau, c'est ainsi que des alliages de zinc, de cuivre et de nickel sont facilement attaqués par l'acide sulfurique, et que la liqueur renferme des métaux en dissolution ; c'est ce qui n'aurait pas lieu si l'on traitait le cuivre par l'acide étendu d'eau : aucune portion de ce métal ne serait attaquée.

C'est une décomposition de ce genre qui a lieu pour le zinc du commerce bien certainement ; il se forme du sulfate de plomb, mais comme il rencontre à l'état naissant l'hydrogène, il ne peut subsister en présence de ce gaz, il passe à l'état de sulfure plombique, peut-être même à l'état de sous-sulfate ou d'oxisulfure : ce qu'il y a de certain c'est que tantôt l'on trouve dans ce résidu noir la présence de l'acide sulfurique, tantôt, au contraire, la présence du soufre. Ce soufre ne provient pas de celui que peut renfermer le zinc que l'on emploie ; car si l'on vient à traiter ce même zinc par l'acide chlorhydrique pur, on obtient une matière d'un gris noirâtre dans laquelle il est impossible de démontrer la présence du soufre.

Dans un instant nous reviendrons sur cette action de l'acide chlorhydrique.

Nous avons dit aussi que cette matière noire renferme du cuivre à l'état de sulfure, et c'est un embarras assez grand dans les lavages de la matière noire, car l'on ne sait à quel moment s'arrêter, la liqueur précipitant toujours lorsqu'on la traite par le chlorure de baryum : c'est qu'en effet le sulfure de cuivre est très peu stable, il s'oxide rapidement, et passe à l'état de sulfate de cuivre.

D'autrefois on est plus heureux, parcequ'alors le précipité ne contient pas de cuivre, et les lavages se font très rapidement.

Pour nous assurer sous quel état le soufre se trouvait dans cette matière, nous faisions bouillir avec du carbonate de potasse pur et nous filtrions la liqueur : alors il nous était facile de reconnaître la présence de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; il se formait un précipité qui était formé de carbonate et de sulfate de baryte ; en reprenant par l'acide nitrique pur et étendu d'eau on dissol-

vait le carbonate, tandis que si l'acide sulfurique existait dans la liqueur il restait un résidu insoluble de sulfate.

Dans le cas où il n'y a que du sulfure de plomb ou de cuivre, la liqueur de potasse dégage de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on la traite par un acide.

La présence du plomb nous a été décelée par l'iodure de potassium, le chromate de potasse, l'acide sulfhydrique, etc.

Enfin par l'obtention du métal obtenu par la réduction de l'oxide au chalumeau et répétant sur le métal même les réactions que nous venons de citer.

Nous ajouterons que la présence du soufre peut encore être facilement démontrée, en calcinant dans un petit tube en porcelaine la matière noire avec du carbonate de potasse pur et du noir de fumée, traitant par l'eau et versant dans la liqueur de l'acide sulfurique qui en dégage de l'acide sulfhydrique; ou bien en ajoutant dans la liqueur un sel de plomb à l'intant même il se forme du sulfure de plomb.

Tant qu'au cuivre, il nous fut facile de le reconnaître après nous être débarrassé du plomb transformé en sulfate; dans la liqueur une lame de fer y décela la présence du cuivre. Le cyanure jaune de potassium y fit naître aussi un précipité brun marron.

Tous les zincs que nous avons essayés nous ont toujours donné ce résidu noir; mais nous n'avons pas toujours rencontré le cuivre au nombre de ses éléments.

Ainsi dans tel zinc nous trouvions du fer, du plomb et du cuivre; dans l'autre, au contraire, du fer et du plomb, et chose assez remarquable, c'est que le zinc vendu comme zinc distillé pur nous a toujours donné un résidu noir.

La présence de ces corps dans le zinc ne doit point nous surprendre, puisque les minerais de zinc les renferment, et que dans la distillation la vapeur du zinc les entraîne; et ce qui est assez curieux, c'est que le zinc le plus impur est celui qui se trouve volatilisé le plus loin dans la cornue. Du moins voilà ce que l'on remarque dans les distillations que l'on fait dans les laboratoires.

Toutefois nous devons ajouter que nous avons obtenu du zinc pur en réduisant l'oxide par le charbon. Ce zinc ainsi obtenu n'était pas attaqué par l'acide sulfurique, mais par l'addition d'une lame de platine la décomposition avait lieu et il ne restait aucun résidu. Ce effet de contact n'est pas nouveau, M. de Larive l'a signalé il y a plus de dix ans.

Nous avons encore obtenu du zinc presque pur en distillant le zinc du commerce; cependant il était plus facilement attaqué que le précédent, il ne laissait pas non plus de résidu bien sensible.

Lorsque l'on traite le zinc par l'acide chlorhydrique, au contraire on n'obtient pas de soufre en combinaison avec le cuivre ou le plomb. Il faut employer l'acide chlorhydrique étendu d'eau, car si on verse de l'acide concentré sur ce résidu gris noirâtre on ne tarde pas à s'apercevoir que tout se dissout et que la liqueur renferme une assez forte proportion de plomb. Aussi serait-ce un mauvais procédé que de prendre le chlorure de zinc obtenu de cette manière pour préparer l'oxide de zinc hydraté, ou même le carbonate de zinc, en raison de l'oxide de plomb qui s'y rencontrerait toujours si l'on employait un acide chlorhydrique concentré.

Dans une expérience que nous avions faite pour nous assurer si les différents zincs qui étaient à notre disposition contenaient du soufre, nous fîmes la remarque que le sulfate de plomb se dissolvait dans le nitrate de zinc, et qu'il était impossible de déceler dans ce mélange la présence de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Toutefois nous devons dire que la liqueur était un peu acide.

Voici du reste comment nous avons opéré, nous avons dissout le zinc dans de l'acide nitrique pur; puis on a chassé l'excès d'acide par la chaleur, le résidu a été repris par l'eau distillée, on a filtré, et dans la liqueur le chlorure de baryum n'y démontrait pas la présence de l'acide sulfurique. Cette réaction était parfaitement conforme à l'expérience. La liqueur ne contenait point d'acide sulfurique; mais ayant dissout dans ce nitrate de zinc du sulfate de plomb hydraté et bien lavé, nous vîmes qu'il se dissolvait tantôt sur le moment même, tantôt par une agitation, et que le chlorure de baryum n'y démon-

trait point la présence de l'acide sulfurique. Ce ne fut qu'en décomposant ce mélange de nitrate et de sulfate par du carbonate de potasse pur que nous pûmes démontrer dans la liqueur filtrée la présence de l'acide sulfurique.

Le nitrate de zinc légèrement acide n'est pas le seul sel de zinc qui jouisse de cette propriété, le chlorure la possède aussi, mais à un degré moins élevé.

L'acétate de zinc le dissout beaucoup mieux. C'est un fait qui mérite de fixer l'attention lorsque l'on fait des recherches analytiques.

Nous avons traité du zinc par de l'acide acétique à 8°, et ce dernier a laissé pour résidu une poudre noire très facile à laver, et qui, traitée comme nous l'avons dit précédemment, nous a donné du plomb et du fer, mais pas de soufre.

Dans la réaction de l'acide acétique à 8° sur le zinc on remarque que le zinc est rapidement attaqué au commencement ; mais vers la fin, bien qu'on enlève l'acétate formé, qu'on lave le métal restant avec de l'acide acétique, et qu'on ajoute de nouvel acide acétique, le zinc est difficilement attaqué, cela tient, nous le pensons, à ce que les dernières portions de zinc sont enveloppées par le plomb. Ce qui tendrait à le faire croire, c'est que le plomb n'est pas attaqué le moins du monde. Nous avons voulu rechercher sa présence dans l'acétate de zinc obtenu, nous n'y avons pas trouvé la moindre trace. Ceci nous conduit à dire que l'on aurait un grand intérêt à faire de l'acétate de zinc pour faire ensuite de l'oxide de zinc, du carbonate de zinc pur.

Nous devons ajouter que M. Jacquelin dans ces derniers temps a fait l'analyse du zinc du commerce, et qu'il y a trouvé du fer, du plomb et des traces de charbon.

Conclusions.

Il résulte de nos expériences :

1° Que le résidu noir que laisse le zinc traité par l'acide sulfurique étendu d'eau est formé de sulfure de plomb ou de sous-sulfate mêlé de plomb métallique.

2° Que dans la plupart des cas on y rencontre ces trois corps.

3° Que quelquefois aussi le sulfure de cuivre fait partie de ce résidu.

4° Qu'avec l'acide chlorhydrique pur et l'acide acétique pur à 8°, on ne rencontre jamais de soufre dans le résidu noir.

5° Que le sulfate de plomb hydraté et récemment précipité est soluble dans le nitrate, l'acétate et le chlorure de zinc, et d'autant plus que la liqueur est un peu acide.

6° Que la présence du sulfate de plomb dans le nitrate ou plutôt de l'acide sulfurique n'est pas décelée par le chlorure de baryum : il faut décomposer par le carbonate de potasse pur.

Un mot sur la préparation de l'emplâtre de Vigo.

Il est inutile de citer toutes les substances qui composent cet emplâtre ; mais il est bon de rappeler qu'entre autres substances le safran entre dans ce composé pour une certaine proportion.

C'est surtout à la présence du safran dans cet emplâtre qu'est due la recommandation que l'on trouve consignée dans le Codex et dans tous les ouvrages pharmaceutiques, de malaxer l'emplâtre avec le moins d'eau possible.

Mais, bien que l'on n'emploie qu'une petite quantité d'eau, celle-ci n'enlève pas moins une certaine proportion de la matière colorante et extractive du safran au détriment du produit. D'un autre côté l'emplâtre que l'on malaxe avec de l'eau éprouve, selon nous, une autre chance d'altération. Ainsi, par exemple, nous pensons qu'en le malaxant dans de l'eau, une portion des gommes-résines s'émultion-

ne. Ce qui semble le prouver c'est que l'eau a une couleur toute différente de celle que donne le safran seul.

Pour éviter toutes ces chances d'altération nous employons le procédé suivant, qui nous a parfaitement réussi et qui donne une emplâtre bien lisse et d'une belle couleur grise ardoisée.

Lorsque le mélange de toutes les substances est fait, on agite la masse avec une forte spatule jusqu'à ce qu'elle ait une consistance telle que l'emplâtre n'adhère pas aux doigts, légèrement graissés avec de l'axonge. Alors on prend 2 à 3 grammes d'axonge et on en frotte légèrement le marbre sur lequel on doit rouler et déposer les magdaléons, puis on s'en graisse les mains, que l'on essuie avec du papier Joseph. De cette manière, on façonne sans difficulté les magdaléons petits ou gros en les roulant sur le marbre les uns après les autres, lorsque l'emplâtre a déjà pris une consistance ferme.

Quand on opère sur une grande masse, si l'emplâtre, vers la fin, a pris trop de consistance, on a la précaution d'avoir de l'eau chaude à l'avance, et on le ramollit facilement à l'aide du bain-marie. On enlève ainsi jusqu'à la moindre portion d'emplâtre.

On laisse les magdaléons sur le marbre jusqu'au lendemain ; on les essuie avec du papier Joseph et on les conserve pour le besoin.

Nous recommandons ce procédé parcequ'il donne un bon et beau produit.

Ici se trouvent épuisées les quelques observations qui font le sujet de notre thèse. Sans doute celle-ci n'est pas d'une haute portée; mais quelque mince que soit sa valeur, notre tâche serait remplie si elle suffisait pour témoigner à nos professeurs notre reconnaissance et nos sincères remerciements pour les excellentes leçons qu'ils nous ont données

---

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP D'ETHER.

SYRUPUS CUM ÆTHERE SULFURICO.

℞ Sirop simple blanc (*Syrupus simplex*). 1000
Ether sulfurique (*Æther sulfuricus*). 64

Mettez le sirop dans un flacon bouché à l'émeri et portant à sa partie inférieure un robinet en verre; mêlez bien l'éther et le sirop en agitant le flacon de temps à autre pendant cinq à six jours; abandonnez au repos dans un lieu frais, tirez le sirop à clair par le robinet, et conservez-le dans des flacons bien bouchés et de petite capacité.

PULPE DE TAMARIN.

PULPA TAMARINDORUM.

℞ Tamarin du commerce (*Tamarindus indica*) . . 1000

Mettez le tamarin dans un pot de faïence, ajoutez-y un peu d'eau, et faites digérer sur les cendres chaudes jusqu'à ce qu'il soit ramolli bien également; alors pulpez-le pour séparer les noyaux et les filaments du fruit.

EXTRAIT DE CACHOU.

(*Cachou purifié.*)

EXTRACTUM CATHECU.

℞	Cachou concassé (*Cathecu*)	500
	Eau bouillante (*Aqua bulliens*)	3000

Faites infuser pendant vingt-quatre heures, en ayant soin de remuer de temps en temps; décantez les liqueurs, et faites-les évaporer au bain-marie jusqu'en consistance d'extrait.

ALCOOLAT DE FIORAVENTI.

(*Baume de Fioraventi.*)

ALCOOLATUM DICTUM BALSAMUM FIORAVENTI.

℞	Térébenthine (*Terebenthina laricis*)	250
	Résine Elémi (*Resina Elemi*)	48
	—— Tacamahaca (*Tacamahaca*)	48
	Succin (*Succinum*)	48
	Styrax liquide (*Styrax liquidum*)	48
	Gomme Résine Galbanum (*Galbanum*)	48
	—— Myrrhe (*Myrrha*)	48
	Aloès (*Aloe soccotrina*)	16
	Baies de Laurier (*Laurus nobilis*)	64
	Racines de Galanga (*Maranta galanga*)	24
	—— de Zédoaire (*Kæmpferia rotunda*)	24
	—— de Gingembre (*Zinziber officinale*)	24
	Cannelle (*Laurus cinnamonum*)	24
	Girofles (*Caryophyllus aromaticus*)	24
	Muscades (*Myristica officinalis*)	24
	Feuilles de Dictame de Crète (*Origanum Dictamnus*)	16
	Alcool à 31° Cart. (80 cent.) (*Alcool*)	1500

Réduisez en poudre grossière les racines ainsi que la cannelle, les girofles, les muscades et les baies de laurier; laissez macérer pendant

quatre jours dans l'alcool; ajoutez le succin pulvérisé, les résines, les gommes-résines, le styrax et la térébenthine; laissez encore macérer pendant deux jours, et distillez au bain-marie jusqu'à ce que vous ayez obtenu en alcoolat. 1250

POMMADE ÉPISPASTIQUE.

POMATUM VIRIDE CUM CANTHARIDIBUS.

℞ Cantharides en poudre fine (*Pulvis cantharidum*). . 16
Onguent populéum (*Pomatum populeum*). . . . 438
Cire blanche (*Cera alba*). 625

Faites liquéfier la cire à une douce chaleur avec l'onguent populéum; ajoutez les cantharides, et agitez jusqu'à refroidissement.

PROTOCHLORURE DE MERCURE PRÉPARÉ A LA VAPEUR.

(*Mercure doux à la vapeur.*)

CHLORURETUM HYDRARGYROSUM.

℞ Mercure doux (*Chloruretum hydrargyrosum*) en fragments. 250

Introduisez le mercure doux divisé en petits fragments dans une cornue de grès de 1/2 litre bien lutée, remplissez-la presque entièrement; montez un appareil composé d'un récipient ovoïde en grès portant 3 tubulures disposées en croix, 2 latérales et une perpendiculaire ajustée au centre de la panse. Placez ce récipient sur un support et de manière à ce que la tubulure perpendiculaire soit dirigée vers le sol et puisse plonger dans une cruche contenant de l'eau. Adaptez la cornue à l'une des ouvertures latérales, faites communiquer l'autre avec un alambic, une chaudière à vapeur ou tout autre vase dans lequel on puisse faire bouillir de l'eau. Lutez les ouvertures latérales, faites plonger l'autre de quelques lignes dans de l'eau très limpide. Chauffez l'eau presque jusqu'au point de l'ébullition, garnissez la panse de la cornue de charbons noirs, mettez quelques charbons ardents près de l'extrémité du collet vers la tu-

bulure correspondante du récipient (1). Chauffez par degrés, et quand la température du col sera assez élevée pour que les vapeurs du chlorure ne puissent s'y condenser, conduisez le feu de proche en proche jusque sous la panse de la cornue ; déterminez l'ébullition de l'eau, et dirigez le feu de manière que les vapeurs soient en quelque sorte aussi abondantes d'un côté que de l'autre. L'on peut se guider pour la direction du feu sur l'agitation qui se produit dans l'eau dans laquelle plonge la tubulure inférieure.

Maintenez le feu jusqu'à ce que vous jugiez par l'élévation de température que la cornue ne doit plus rien contenir.

Si on s'aperçoit pendant le cours de l'opération que des vapeurs blanches et abondantes sortent par un point quelconque de la surface de la cornue, il faut se hâter d'enlever celle-ci avec des pinces à creuset et la porter hors du laboratoire pour ne pas être incommodé par les vapeurs.

Lorsque l'opération a bien marché et qu'elle est terminée, enlevez la cruche placée sous la douille inférieure du récipient, démontez l'appareil, nettoyez bien le récipient avec l'eau de la cruche, réunissez le tout, et continuez jusqu'à ce que l'eau sorte claire du récipient; tout le produit de l'opération étant réuni dans la cruche, laissez reposer, décantez l'eau surnageant le chlorure, remplacez-la par de nouvelle, agitez vivement avec une spatule de bois bien propre, laissez déposer, et continuez les lavages jusqu'à ce que l'eau de décantation étant filtrée on n'y retrouve plus de traces de deutochlorure : on reconnaîtra sa presence en versant quelques gouttes de potasse caustique, qui dans ce cas déterminerait la formation d'un précipité jaune.

Séparez par lévigation la poudre la plus fine, faites égoutter le restant sur une toile, et broyez-le tout humide sur un porphyre. Lorsque la totalité du chlorure sera réduite au même degré de ténuité, égouttez, faites sécher au bain-marie dans un vase de porcelaine, et conservez à l'abri de la lumière.

N. B. Comme il s'agit ici d'avoir une poudre excessivement blanche et ténue, cette opération exige les soins les plus minutieux pour la propreté ; il faut aussi éviter la fâcheuse influence des vapeurs étrangères et surtout de celles qui sont sulfureuses.

---

(1) On se sert ordinairement pour cette opération d'un fourneau en brique construit sur place, et de manière à pouvoir chauffer le col de la cornue dans toute sa longueur et même la tubulure de ce récipient.

CYANURE DE MERCURE.

(*Prussiate de Mercure.*)

CYANURETUM HYDRARGYRICUM.

℞ Cyanure double de fer hydraté (Bleu de Prusse pur) (*Cyanuretum ferroso-ferricum*). . . .	400
Deutoxide de mercure (*Oxidum hydrargyricum*).	300
Eau (*Aqua*).	4000

Mettez le bleu de Prusse réduit en poudre fine dans une chaudière de fonte de capacité convenable, délayez-le exactement avec l'eau; ajoutez l'oxide de mercure préalablement pulvérisé et lavé à l'eau chaude, faites bouillir le tout, agitez de temps en temps. Si la couleur bleue se maintient après une demi-heure d'ébullition, ajoutez peu à peu de nouvel oxide de mercure jusqu'à ce que le magma prenne la teinte rouge-brun de l'oxide de fer. Jetez alors sur une toile serrée, et quand le dépôt sera suffisamment égoutté, faites-le bouillir de nouveau dans une quantité d'eau à peu près égale à la première; jetez sur la toile, et continuez le lavage en versant successivement sur le précipité de petites quantités d'eau. Réunissez toutes les liqueurs, évaporez-les au bain-marie dans une capsule en porcelaine ou dans une terrine de grès.

Laissez refroidir, recueillez les cristaux dans un entonnoir pour qu'ils s'y égouttent, puis faites-les sécher sur un papier à l'étuve : ils doivent être en longs prismes quadrangulaires d'un blanc mat, complétement décomposables par la chaleur en cyanogène et en mercure.

Les eaux mères seront évaporées pour en retirer successivement tout le cyanure qu'elles peuvent contenir.

N. B. Si l'on n'avait pas de bleu de Prusse pur on pourrait prendre celui du commerce, après l'avoir débarrassé, au moyen de l'acide chlorhydrique, de l'alumine qu'il contient.

BI-CARBONATE DE POTASSE.

(*Carbonate de potasse saturé.*)

BI-CARBONAS POTASSICUS.

℞	Carbonate de potasse (*Carbonas potassicus*). . .	500
	Marbre blanc (*Carbonas calcicus*).	500
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*)	Q. S.

Faites dissoudre le carbonate de potasse dans l'eau de manière à obtenir une dissolution qui marque 25° à l'aréomètre; introduisez d'une autre part le carbonate de chaux concassé dans un flacon à deux tubulures d'une capacité convenable; à l'une des tubulures de ce flacon sera adapté un tube à entonnoir pour verser l'acide chlorhydrique, à l'autre un tube deux fois courbé à angle droit qui communiquera avec une série de trois flacons de Woulf: le premier contenant de l'eau pour laver le gaz acide carbonique; les deux derniers contenant la dissolution de carbonate de potasse. Les tubes destinés à conduire l'acide carbonique devront être d'un grand diamètre et faciles à déboucher, dans le cas où ils viendraient à s'engorger par la cristallisation du bi-carbonate.

Tout étant ainsi disposé, versez l'acide par petites quantités sur le carbonate de chaux; l'acide carbonique, après s'être lavé dans le premier flacon, passera dans le second, où il sera absorbé.

L'absorption de l'acide carbonique donnera naissance à du bi-carbonate de potasse, qui, étant moins soluble que le carbonate, se précipitera sous forme de cristaux plus ou moins volumineux. Lorsque l'acide carbonique ne sera plus absorbé démontez l'appareil, enlevez les cristaux, mettez-les à égoutter, arrosez-les avec une petite quantité d'eau froide afin d'enlever le carbonate dont ils peuvent être imprégnés, et faites-les sécher.

En évaporant les eaux mères à une douce chaleur au dessous de l'ébullition et de manière à ce qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique on obtient une nouvelle quantité de bi-carbonate. Si l'on portait la liqueur à l'ébullition une grande partie de l'acide carbonique se dégagerait, et l'on obtiendrait une quantité de sesqui-carbonate d'autant plus grande qu'on aurait chauffé plus longtemps.

CHLORATE DE POTASSE.

(*Muriate suroxigéné de Potasse.*)

CHLORAS POTASSICUS.

℞ Carbonate de potasse (1) (*Carbonas potassicus*). . 500

Dissolvez-le dans l'eau de manière à obtenir une dissolution qui marque de 30 à 36° à l'aréomètre de Baumé; filtrez, placez la dissolution dans un flacon de Woulf, à trois tubulures, faites-y passer un courant de chlore gazeux. Le tube qui amenera le chlore devra plonger assez profondément dans la liqueur et être d'un grand diamètre, afin qu'il ne s'engorge pas par la formation des cristaux de chlorate de potasse; on peut, pour plus de précaution, introduire dans la seconde tubulure du flacon un tube de verre plein recourbé à son extrémité, et disposé de manière à ce qu'en le faisant glisser au travers du bouchon de la tubulure son extrémité recourbée puisse s'engager dans l'ouverture du tube de dégagement du chlore, et détacher ainsi les cristaux qui pourraient y adhérer. Enfin la troisième tubulure portera un tube destiné à conduire le chlore non absorbé dans un autre flacon, où on le fera absorber soit par la chaux hydratée, soit par une nouvelle dissolution de carbonate de potasse.

Lorsque la liqueur est saturée de chlore, ce qu'on reconnaît à la couleur jaune qu'elle acquiert alors, on démonte l'appareil, on le laisse exposé à l'air pendant quelques instants afin de chasser l'excès de chlore; on sépare les sels déposés et on les fait égoutter.

Le liquide surnageant est porté à l'ébullition dans un vase de grès ou de plomb, afin de décomposer l'hypochlorite de potasse qu'il renferme; on le laisse refroidir, on recueille le sel qui se dépose par le refroidissement, on le réunit au premier, et l'on traite le tout par deux fois son poids d'eau bouillante, qui dissout la totalité du chlorate de potasse; on filtre, et par le refroidissement on obtient le chlorate de potasse cristallisé en lames rhomboïdales; on peut le faire recristalliser de nouveau pour l'avoir plus pur.

La chlorate de potasse fuse sur les charbons ardents à la manière du nitre. Lorsqu'il est parfaitement pur sa dissolution ne doit point précipiter par le nitrate d'argent.

(1) Il convient de prendre de préférence la variété de potasse connue dans le commerce sous le nom de potasse rouge ou potasse d'Amérique, qui est en partie à l'état caustique.



